

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-97634

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 5/18  
A 61 M 1/16  
B 01 D 13/00  
13/04

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

8720-4F  
7720-4C  
D-8014-4D  
C-8314-4D

④ 公開 昭和63年(1988)4月28日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 親水化膜およびその製造法

⑰ 特 願 昭61-243372

⑱ 出 願 昭61(1986)10月14日

⑲ 発 明 者 酒 井 良 忠 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑲ 発 明 者 島 垣 昌 明 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑲ 発 明 者 田 中 和 実 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

親水化膜およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 疎水性成分と物理的に不溶化した親水性成分からなる親水化膜。

(2) 疎水性高分子を主たる素材とした膜の製造工程中で親水性成分を導入し該親水性成分を放射線または／および熱により水不溶化することを特徴とする親水化膜の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な親水化膜およびその製造法に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、濾過処理や透析処理で用いられる水処理用膜は、①グリセリンなどの水溶性膜透過能維持剤を用いた状態、②膜素材として親水性高分子を用いた状態、③水を共存させた状態、などで供給されてきた。しかし、①では使用に先立って膜透

過能維持剤を洗浄除去する必要があり、即時使用ができないこと、②では一般にポアサイズが小さくなり、分子量数万以上の成分の分離に使える膜ができにくいこと、③では被処理液体が血液である場合など、共存している水を予め被処理液体に変質を与えない液体に置換する必要がある用途があり、即時使用できないことなど、それぞれに問題がある。

一方、膜素材として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリ2弗化ビニリデン、ポリ4弗化エチレン、ポリメチルメタクリレート、セルローストリアセテートなどの疎水性高分子を主たる素材とした膜が濾過膜や透析膜として提供されているが、これらの疎水性膜では①や③の状態にしておかないと直ちには本来の透過能を発揮できず、したがって前記のように即時使用できない問題は疎水性膜の宿命とされてきた。また、疎水性膜に対して親水性成分を導入し、固着させることで即時使用を可能にするという例

(例えば、特開昭61-120602、特開昭61-125405、特開昭61-125408、特開昭61-125409、特開昭61-133102、特開昭61-133105など)もみられるが、これらでは親水性高分子の固着が不十分で、使用中に膜から親水性成分が溶出してくるなどの問題がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、かかる状況に鑑み、溶出性成分を伴わずに疎水性膜を即時使えるようにするには如何にすべきかにつき鋭意検討を重ねたところ本発明に到達した。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、疎水性高分子を主たる素材とした疎水性膜へ、該膜の製造工程中で放射線または／および熱により水不溶化する親水性成分を導入することにより、溶出性成分を伴わずに疎水性膜を即時使えるようにしうることを見出した。

本手段を適用できる疎水性膜素材としては特に限定するものではないが、ポリエチレン、ポリブ

ルホン、ポリ2弗化ビニリデン、ポリ4弗化エチレン、ポリエステルなどを主成分とする耐熱性に優れた素材に対して好適に用いられる。またさらに、ポリスルホン、ポリエステルなどのように耐放射線性および耐熱性に共に優れた素材に対しては、両手段を併用することも可能である。

放射線により水不溶化する親水性成分としては、ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルアルコール、エチレングリコール、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートなど、およびこれらの誘導体のモノマー、オリゴマー、ポリマーおよびこれらの間のコポリマー、あるいはペプタイド、アルブミン、コラーゲンなどの蛋白などが挙げられる。熱により水不溶化する親水性成分としては、ビニルピロリドン、ε-カプロラクタム、ビニルアルコール、エチレンオキサイド、ヒドロキシエチルメタクリレートなど、およびこれらの誘導体のモノマー、オリゴマー、ポリマー、およびこれらの間のコポリマー、あるいはペプタイド、アルブミン、コラーゲンなどの

ロピレン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリ2弗化ビニリデン、ポリ4弗化エチレン、ポリメチルメタクリレート、セルローストリアセテート、ポリスチレン、ポリエチルアクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなど、およびこれらの誘導体、あるいはこれら重合体の構成単量体間の共重合体、さらにはこれらを主体とするが共重合成分として親水性成分を少量含む重合体などが挙げられ、本手段は平衡吸水率(20℃、相対湿度65%の雰囲気下に1週間置いて測定した吸水率で、水重量/ポリマー重量を%で表示した値)が5%以下、さらに望ましくは2%以下の素材に適用できる。

親水性高分子の水不溶化手段として放射線を照射する方法と加熱する方法とがあるが、前者ではポリエチレン、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリエチルアクリレート、ポリ酢酸ビニルなどを主成分とする耐放射線性に優れた素材に対して、後者ではポリカーボネート、ポリス

蛋白などが挙げられる。

水不溶化手段としての放射線としては、ガンマ線、紫外線、電子線などが用いられるが、特にガンマ線では浸透性が高いので単一膜だけでなく、膜集合体や膜を組込んだモジュール状態でも親水性成分の水不溶化処理が行なえるので好適に用いられる。水不溶化手段としての加熱手段としては、乾熱、湿熱、温浴加熱のいずれも用いることができる。加熱温度としては、疎水性素材の軟化点や融点、親水性成分の熱分解温度などを考慮する必要があるが、50℃ないし200℃が好ましい。また、加熱処理を親水性成分を水不溶化する手段としてだけでなく、ポアサイズの調整手段も兼ね合せた手段として用いることも可能である。

親水性成分を導入する製膜段階としては、膜素材へのブロック共重合体化、製膜原液への混入、疎水性膜製膜後の後処理など、いずれの段階でも良いが、製膜原液への混入や後処理による導入が大きな孔を確保しやすいという点、親水性成分の使用量を削減できるという点などで有利である。

また、放射線照射や加熱処理を膜や膜を組込んだモジュールの殺菌手段を兼ねたものとすることも可能である。

本発明でいう膜の形態は特に限定するものではなく、例えばシート状、中空糸状、マイクロカプセル状の膜などが挙げられる。

以下、本発明の有効性を実施例をもって説明する。そこで用いた測定法は次の通りである。

#### (1) 透水性

中空糸膜の場合は、両端に環流液用の孔を備えたガラス製のケースに該中空糸膜を挿入し、市販のポッティング剤を用いて小型モジュールを作製し、37℃に保って中空糸内側に水圧をかけ膜を通して外側へ透過する一定時間の水の量と有効膜面積および膜間圧力差から算出する方法で透水性を測定した。

平膜の場合は、攪拌円筒セルを用いて同様に測定した。

#### (2) 溶出物

膜0.5gを70℃温水50ccで1時間加熱し

らなる平膜（透水性2300）を実施例1と同様に浸漬含浸させ、今度は片面1時間ずつ紫外線照射した。該膜を乾燥後、透水性を測定したところ1850の値を得た。

#### 比較例1～3

紫外線またはγ線照射を省いた点を除いて、実施例1、2、3をくり返し、乾燥後、透水性の測定をしたところ実質上ゼロであった。

#### 実施例4

ポリスルホン（ユーデルポリサルホンP-3500）15部、ポリビニルピロリドン（K-90）8部、ジメチルアセトアミド75部、水2部からなる原液から製膜した中空糸膜を185℃、1.5時間乾燥処理し、ポリビニルピロリドンの水不溶化処理を施した。この完全ドライ膜の透水性を測定したところ15000の値を得た。この膜の表面には0.2μm程度の孔があり、常圧で水濡れ性の良いことから、浄水器用として利用できる。

#### 実施例5

実施例3と同様にして製膜した中空糸膜を17

で試験液を調製する。試験液の波長220～350nmにおける吸光度を測定する。なお、透析型人工腎臓装置承認基準では、本条件での規格を0.1以下としている。

#### 〔実施例〕

##### 実施例1

ポリプロピレンからなる中空糸膜（透水性6700ml/hr・mmHg・m<sup>2</sup>、以下同一単位）に0.15%コラーゲン水溶液を浸漬含浸させ、窒素雰囲気下10cmの距離において、2時間、15W殺菌灯を用いて紫外線照射した。該膜を乾燥後、透水性を測定したところ2500の値を得た。

##### 実施例2

ポリエチレンからなる中空糸膜（透水性5000）にポリエチレングリコール（#20000）20%水溶液を浸漬含浸させ、γ線を2.5Mrad照射した。該膜を乾燥後、透水性を測定したところ3200の値を得た。

##### 実施例3

ポリアクリロニトリル（分子量15.8万）が0℃、5時間乾燥処理し、親水化膜を作った。本中空糸膜を膜面積0.15m<sup>2</sup>になるよう束ね、モジュール化後、2.5Mradγ線照射処理後乾燥し、ドライ膜として牛血（ヘマトクリット値40%、総タンパク濃度65g/dl）での血漿分離性能を測定したところ、温度37℃、膜間圧力差47mmHg、血液流量50ml/minで血漿滲過流量16ml/minの性能を得た。水がついていないため、初期からタンパク透過率（滲液中濃度/血液中濃度）が95%を超える優れたドライ採血膜としての性能を認めた。

##### 実施例6

実施例3と同様にして製膜した中空糸膜をモジュール化後、水を充填させ、2.5Mradγ線照射による後処理を施した。この膜を乾燥後、透水性を測定したところ11000の性能を得た。

##### 実施例7

実施例1～6の中空糸膜の溶出物試験をしたところ、すべて220nm～350nmでの吸光度は0.1以下であった。